

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Jc929 U.S. PTO
09/772457
01/30/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 2月 1日

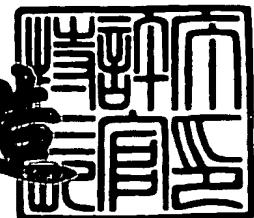
出願番号
Application Number: 特願2000-023794

出願人
Applicant(s): 新光電気工業株式会社

2000年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕三



出証番号 出証特2000-3107955

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0052028

【提出日】 平成12年 2月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C25D 1/00

【発明の名称】 ピアフィリングめっき方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 長野県長野市大字栗田字舎利田 711番地 新光電気工業株式会社内

【氏名】 中村 健次

【特許出願人】

【識別番号】 000190688

【氏名又は名称】 新光電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077621

【弁理士】

【氏名又は名称】 締貫 隆夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100092819

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀米 和春

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006725

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特2000-023794

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ピアフィリングめっき方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導体層が底面に露出するように基板の絶縁層に形成されたピアホール内に、銅めっきを施してピアホール内をめっき金属により充填するピアフィリングめっき方法において、

前記基板の絶縁層表面およびピアホールの底面を含む壁面に無電解銅めっき皮膜を形成する無電解銅めっき工程と、

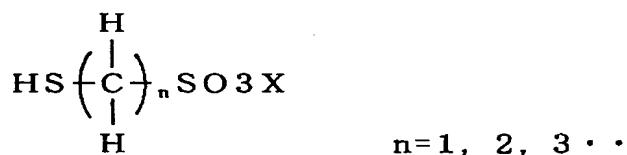
めっき促進剤が添加された水溶液中に、前記無電解銅めっき皮膜が形成された基板を浸漬して、前記無電解銅めっき皮膜表面にめっき促進剤を付着させる浸漬工程と、

ピアホールの底面を含む内壁面を除く前記無電解銅めっき皮膜表面に付着しためっき促進剤を除去する剥離工程と、

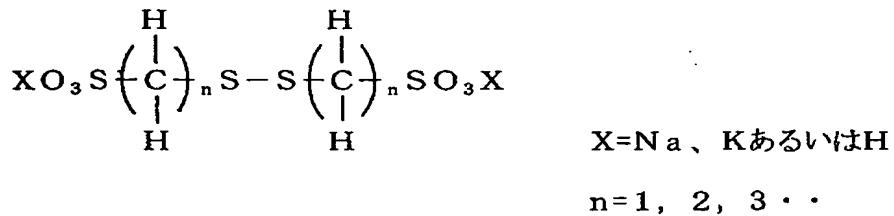
前記剥離工程の後、絶縁層表面に形成された無電解銅めっき皮膜およびピアホールの底面を含む壁面に形成された無電解銅めっき皮膜上に電解銅めっきを施して前記ピアホール内にめっき金属を充填する電解銅めっき工程とを含むことを特徴とするピアフィリングめっき方法。

【請求項2】 めっき促進剤が、下記の一般式〔化1〕もしくは〔化2〕で表される1種以上の硫黄化合物であることを特徴とする請求項1記載のピアフィリングめっき方法。

【化1】



【化2】



【請求項3】 【化1】のめっき促進剤が、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩もしくは2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム塩であることを特徴とする請求項2記載のビアフィリングめっき方法。

【請求項4】 【化2】のめっき促進剤が、ビス-(3-スルフォプロピル)-ジスルファイドジソディウムであることを特徴とする請求項2記載のビアフィリングめっき方法。

【請求項5】 前記剥離工程は、銅のエッチング液を用いるエッチング処理、シアン電解浴を用いるシアン電解処理、前記無電解銅めっき皮膜表面に紫外線を斜めに照射する紫外線処理、または前記無電解銅めっき皮膜表面を研磨する研磨処理を施す工程であることを特徴とする請求項1、2、3または4記載のビアフィリングめっき方法。

【請求項6】 前記剥離工程を省き、前記浸漬工程の後、前記電解銅めっき工程の初期の段階において、逆電解処理を施すことを特徴とする請求項1、2、3または4記載のビアフィリングめっき方法。

【請求項7】 前記剥離工程を省き、前記浸漬工程の後、前記電解銅めっき工程で正負の反転するパルスめっきを施すことを特徴とする請求項1、2、3または4記載のビアフィリングめっき方法。

【請求項8】 前記電解銅めっき工程において、めっき促進剤を含まない電解銅めっき液を用いることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6または7記載のビアフィリングめっき方法。

【請求項9】 前記剥離工程を省き、前記電解銅めっき工程において、めっき促進剤を含まない電解銅めっき液を用いることを特徴とする請求項1、2、3または4記載のビアフィリングめっき方

法。

【請求項10】 前記浸漬工程の前に、前記無電解銅めっき皮膜表面に銅ストライクめっきを施すことを特徴とする1、2、3、4、5、6、7、8または9記載のピアフィリングめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はピアフィリングめっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体チップ等の電子部品を搭載する多層回路基板の製造方法にいわゆるビルドアップ法がある。

ビルドアップ法は、下層の銅などからなる配線パターン10上に絶縁層12を塗布または積層して形成し(図12)、この絶縁層12にピアホール14をレーザー加工もしくはフォトリソグラフィーによって形成し(図13)、底面に配線パターン10が露出するピアホール14内および絶縁層12上に無電解銅めっき、次いで電解銅めっきを施して、絶縁層12上に銅めっき層16を形成し(図14)、この銅めっき層16をエッチング加工して上層の配線パターン18を形成する(図15)ものである。この工程を繰り返すことによって、下層の配線パターン10と上層の配線パターン18とがピアめっき皮膜を介して電気的に接続される多層の回路基板が製造される。

【0003】

ところで、絶縁層12を形成する場合、ピアホール14内を導電ペーストや絶縁樹脂で埋めて、ピアホール14に起因する絶縁層表面の段差を解消しているが、工数が多くなるだけでなく、平坦化にも限界がある。

そこで、昨今、ピアホール内を銅めっきで埋めるピアフィリングめっき方法が提案されている。

このピアフィリングめっき方法では、めっき液の攪拌に工夫をこらし、ピアホール内にもめっき液が良好に回り込むようにするとか、めっき液にめっき促進剤

を添加し、ビアホール内のめっきの付きまわりを良好にするとかして、ビアホール内が銅めっきで埋まるようにしている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、昨今では、配線パターンがますますファイン化し、そのためにビアホールも小径化し、アスペクト比の大きなものとなっていることから、ビアホールを銅めっきで埋めることは困難になっている。

特に、めっき電流はコーナー部に集中しやすいことから、ビアホールの開口縁部にめっきが厚く付き、図16に示すようにビアホールが袋穴状となり、この袋穴内にめっき液が残留するなどの課題が生じている。

【0005】

そこで、本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、アスペクト比の大きな小径のビアホール内も良好に銅めっきで埋めることができるビアフィリングめっき方法を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するため次の構成を備える。

すなわち、導体層が底面に露出するように基板の絶縁層に形成されたビアホール内に、銅めっきを施してビアホール内をめっき金属により充填するビアフィリングめっき方法において、前記基板の絶縁層表面およびビアホールの底面を含む壁面に無電解銅めっき皮膜を形成する無電解銅めっき工程と、

めっき促進剤が添加された水溶液中に、前記無電解銅めっき皮膜が形成された基板を浸漬して、前記無電解銅めっき皮膜表面にめっき促進剤を付着させる浸漬工程と、ビアホールの底面を含む内壁面を除く前記無電解銅めっき皮膜表面に付着しためっき促進剤を除去する剥離工程と、前記剥離工程の後、絶縁層表面に形成された無電解銅めっき皮膜およびビアホールの底面を含む壁面に形成された無電解銅めっき皮膜上に電解銅めっきを施して前記ビアホール内にめっき金属を充填する電解銅めっき工程とを含むことを特徴としている。

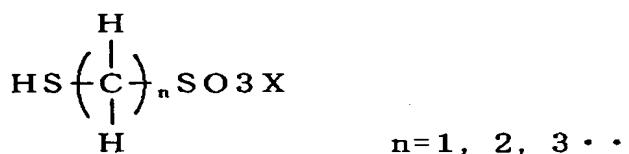
【0007】

上記方法によれば、ビアホール内に確実にめっき促進剤を付着させて基板の絶縁層表面との間にめっき条件の差異をつけることができ、ビアホール内にも電流を集中させることができ、アスペクト比の大きなビアホールであっても十分に銅めっきで埋めることができる。

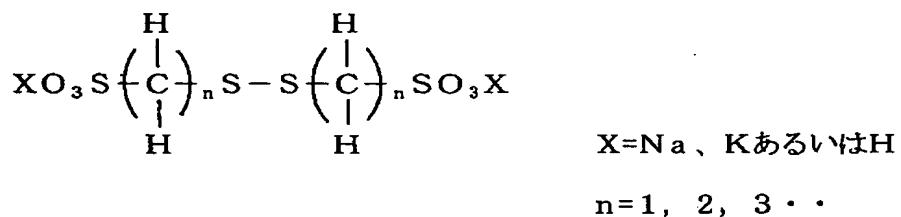
【0008】

めっき促進剤として、下記の一般式〔化3〕もしくは〔化4〕で表される1種以上の硫黄化合物を用いることができる。これら硫黄化合物は、濡れ性を向上させるための、ポリエチレンジリコールやポリプロピレンジリコールなどの非イオン界面活性剤を添加した水溶液として用いる。

【化3】



【化4】



また、〔化3〕のめっき促進剤は、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩もしくは2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム塩、〔化4〕のめっき促進剤は、ビス-(3-スルフォプロピル)-ジスルファイドジソディウムを効果的に用いることができる。

【0009】

前記剥離工程は、銅のエッティング液を用いるエッティング処理、シアン電解浴を用いるシアン電解処理、前記無電解銅めっき表面に紫外線を斜めに照射する紫外線処理、または前記無電解銅めっき皮膜表面を研磨する研磨処理などで行うこと

ができる。

【0010】

前記剥離工程を省き、前記浸漬工程の後、前記電解銅めっき工程の初期の段階において、逆電解処理を行ってもよい。

また、前記剥離工程を省き、前記浸漬工程の後、前記電解銅めっき工程において正負の反転するパルスめっきを行ってもよい。

【0011】

また、前記電解銅めっき工程において、めっき促進剤を含まない電解銅めっき液を用いると好適である。

さらに、前記剥離工程を省き、前記電解銅めっき工程において、めっき促進剤を含まない電解銅めっき液を用いるようにしてもよい。

また、前記浸漬工程の前に、前記無電解銅めっき皮膜表面に銅ストライクめっきを施すようにすると好適である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。

まず、図1に示すように、下層の導体層となる配線パターン10が形成された基板上に、絶縁層12を塗布または積層して形成し、絶縁層12にレーザー加工もしくはフォトリソグラフィーにより底面に配線パターン10が露出するビアホール14を形成する。例えば、基板上に、ポリフェニレンエーテル(PPE)の樹脂シートを加熱加圧して積層することにより絶縁層を形成し、この絶縁層にYAGレーザー、炭酸ガスレーザー等によるレーザー加工によりビアホールを形成する。次に、無電解銅めっきを施して、絶縁層12およびビアホール14内に無電解銅めっき皮膜21を形成する。

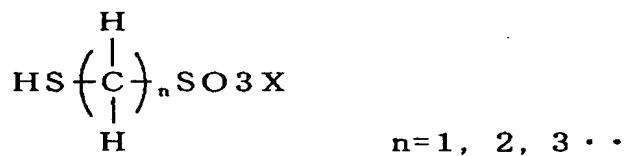
【0013】

次に上記基板20を、めっき促進剤が添加された水溶液中に浸漬し、無電解銅めっき皮膜21上にめっき促進剤22を付着させる(めっき促進剤層22、図2)。

めっき促進剤としては、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩も

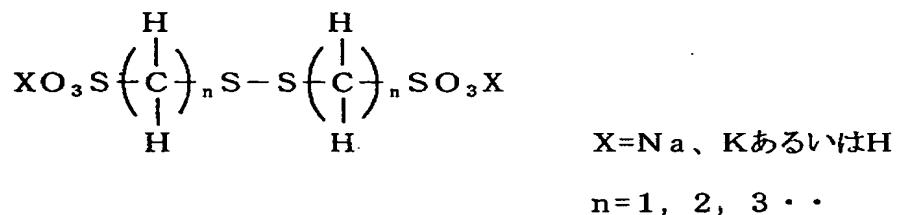
しくは2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム塩等の、一般式

【化5】



で表される硫黄化合物、もしくはビス-(3-スルフォプロピル)-ジスルファイドジソディウム等の、一般式

【化6】



で表される硫黄化合物を用いることができる。

【0014】

これらめっき促進剤は、ブライトナー（光沢剤）と呼ばれるめっき添加物の一種でもある。

めっき促進剤が被めっき物表面に付着すると、抵抗値が低下し、電流が集中してめっきが促進されると考えられる。

上記めっき促進剤を1種、もしくは2種以上を混合して用いる。

このめっき促進剤の水溶液の濃度は特に限定されないが、数ppm～数%の濃度で用いることができる。

また、水溶液にかびなどが繁殖しないように、硫酸、硫酸銅などの酸性成分を添加するようにしてもよい。

【0015】

めっき促進剤溶液は常温で用い、基板20の浸漬時間はめっき促進剤溶液の濃度にもよるが、概ね5分～15分程度と比較的長時間浸漬し、ピアホール14内

へ十分にめっき促進剤溶液が進入するようになるとよい。まためっき促進剤溶液を攪拌するか、基板20を揺動させるとよい。

なお、めっき促進剤溶液の基板20への濡れ性を向上させるため、基板20をあらかじめ界面活性剤溶液等の前処理液に浸漬するとよい。

浸漬後、基板20を適宜水洗する。水洗してもめっき促進剤が落ちてしまうことはない。

【0016】

次に、図3に示すように、ピアホール14内を除く絶縁層12表面の無電解銅めっき皮膜21表面に付着しためっき促進剤22を剥離する。

この剥離工程は、塩化第1鉄水溶液等の銅のエッチング液に基板20を浸漬することで行える。基板20をこのエッティング液に浸漬し、直ちに水洗するようとする。銅のエッティング液に基板20を短時間浸漬した場合には、ピアホール14内にまでエッティング液が入り込まないので、ピアホール14内を除く無電解銅めっき皮膜21上のめっき促進剤21を選択的に剥離することができる。

【0017】

上記剥離工程は、シアン電解浴によるシアン電解処理によっても行うことができる。あるいは

無電解銅めっき21表面に対して紫外線を斜めに照射する紫外線処理によってめっき促進剤22を分解させて剥離するようにしてもよい。紫外線を基板20に対して斜めに照射することによって、紫外線がピアホール14内に進入せず、したがって、ピアホール14以外の部分に付着しているめっき促進剤を選択的に剥離可能である。あるいは、絶縁層12表面の無電解銅めっき皮膜21表面を研磨する研磨処理によってもめっき促進剤21を選択的に除去できる。

【0018】

このような剥離工程を行って後、絶縁層12表面およびピアホール14内の無電解銅めっき皮膜21上に電解銅めっきを施してピアフィーリングを行う電解銅めっき工程を行う。

銅めっき液の組成の一例を下記に示す。

硫酸銅 120g／l

硫酸	190 g / l
塩素イオン	50 ppm
添加剤	40 ml / l

添加剤の組成の一例を下記に示す。

PEG 4000	180 g / l
(ポリエチレングリコール)	
PPG 425	720 g / l
(ポリプロピレングリコール)	

添加剤としてこのようなポリマー成分を添加するとよい。

【0019】

上記銅めっき液には、めっき促進剤が混入されていない。

銅めっき液の組成は上記に限定されるものではない。

上記のように、めっき促進剤溶液に基板20を浸漬した後、ピアホール14内を除く絶縁層表面に付着しためっき促進剤を剥離して電解銅めっきを行うことによって、図6に示すように、ピアホール14内に電流が集中し、ピアホール14内を電解銅めっきで埋めるピアフィリングが行える(図4)。

次に、絶縁層12上に形成された銅めっき皮膜23および21をエッチングして上層の配線パターン24を形成する(図5)。

上記工程を繰り返すことによって、層間の配線パターンが銅めっきによって導通された多層の回路基板を得ることができる。

【0020】

なお、電解銅めっき液には、ピアホール14内に効果的に電流が集中するよう、めっき促進剤を添加しないものを用いるのが好適であるが、めっき促進剤を添加した電解銅めっき液を用いてもよい。この場合にも、既に上記浸漬工程でピアホール14内にはめっき促進剤が付着しているため、ピアホール14内に電流が集中し、ピアホール14内を銅めっきで埋めることができる。

【0021】

また、前記剥離工程の代わりに、電解銅めっき工程の初期の段階で、逆電解処理を行うようにしてもよい。例えば、電解銅めっき開始後数分後に、30秒毎等

に陽極（正）と陰極（負）の極性を反転させて数分間銅めっきを行う。極性を反転した際に、ピアホール14以外の部分に付着しているめっき促進剤が剥離され、以後ピアホール14内へ電流を集中させることができ、ピアホール14内を銅めっきで埋めることができた。

【0022】

あるいは、前記剥離工程の代わりに、電解銅めっき工程で正負の反転するパルスめっきを行うようにしてもよい。例えば、正電流（めっき電流）を10ms、負電流を1msとするパルスめっき（PPR電解めっき）を行うことにより、めっき促進剤の剥離作用がなされ、ピアホール14内を銅めっきで埋めることができた。

【0023】

あるいはまた、前記めっき促進剤の剥離工程を省き、電解銅めっきの工程で、めっき促進剤を含まない銅めっき液を用いることだけでもピアホール14内を銅めっきで埋めることができる。

この場合にも既に浸漬処理の段階でピアホール14内にめっき促進剤を付着させてあるので、ピアホール14内にも電流を集中できるからである。

【0024】

また、無電解銅めっき工程と浸漬工程との間に、無電解銅めっき皮膜21上に電解によるストライク銅めっき皮膜を形成するめっき工程を行うとさらに好適である。

これにより無電解銅めっき皮膜21上に純粹な銅の皮膜が形成されて汚れのない表面状態となるので、この清浄な銅表面にめっき促進剤がムラなく均一に付着するので、確実にピアホール14内を銅めっきで埋めることができるようになる。

【0025】

【実施例】

〔実施例1〕

導体層が底面に露出するように絶縁層にピアホールが形成された基板表面に無電解銅めっきを施し、この基板を、上記めっき促進剤の1%水溶液に、15分間

揺動させながら浸漬し、無電解銅めっき皮膜の表面にめっき促進剤を付着させた。

水洗後、シアン電解浴 (NaCN 20 g / l, NaOH 140 g / l) で、基板側を陰極にして、常温、1.4 V、30秒間電解して、ビアホール内以外の無電解銅めっき皮膜表面のめっき促進剤を剥離した。

水洗後、上記電解銅めっき浴を用いて、常温、 $1 \text{ A} / \text{dm}^2$ の電流密度、100分間のめっき条件で電解銅めっきを施した結果を図7および図8に示す。

図7は開口部の直径 $4.6 \mu\text{m}$ 、深さ $5.3 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 1.15 のビアホールであるが、銅めっきでビアホール内が完全に埋められている。図8は開口部の直径 $2.8 \mu\text{m}$ 、深さ $5.3 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 1.89 のビアホールであるが、銅めっきでビアホール内が完全に埋められている。

【0026】

〔実施例2〕

導体層が底面に露出するように絶縁層にビアホールが形成された基板表面に無電解銅めっきを施し、この基板を、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩 1.5 g / l のめっき促進剤溶液に3分浸漬して、無電解銅めっき皮膜上にめっき促進剤を付着させた。

水洗後、上記電解銅めっきを用いて、常温、 $1 \text{ A} / \text{dm}^2$ の電流密度、100分間のめっき条件で電解銅めっきを施した。その際、めっき開始後2分から9分の間、30秒毎に陽極と陰極の極性を反転させる処理を行った。その結果を図9、図10に示す。

図9は開口部の直径が $4.0 \mu\text{m}$ のビアホールのもの、図10は開口部の直径が $6.0 \mu\text{m}$ のビアホールのものであるが、いずれもビアホール内が十分に銅めっきで埋められている。

【0027】

〔実施例3〕

導体層が底面に露出するように絶縁層にビアホールが形成された基板表面に無電解銅めっきを施し、この基板を、上記めっき促進剤の1%水溶液に、10分間揺動させながら浸漬し、無電解銅めっき皮膜の表面にめっき促進剤を付着させた。

水洗後、実施例1の電解銅めっき液を用いて、下記の条件でPPR電解銅めっきを行った。

正電流時間 10 ms

負電流時間 0.5 ms

正電流密度 1 A/dm^2

負電流密度 3 A/dm^2

めっき時間 100分

上記電解銅めっきの結果を図11に示す。開口部の直径が $100 \mu\text{m}$ 、深さ $30 \mu\text{m}$ のピアホール内を十分に銅めっきで埋めることができた。

【0028】

以上本発明につき好適な実施例を挙げて種々説明したが、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、発明の精神を逸脱しない範囲内で多くの改変を施し得るのはもちろんである。

【0029】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、アスペクト比の大きなピアホールであっても十分にピアフィリングを行えるという著効を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

無電解銅めっき皮膜を形成した状態の説明図、

【図2】

めっき促進剤溶液に浸漬した状態の説明図、

【図3】

めっき促進剤を部分剥離した状態の説明図、

【図4】

ピアフィリングをした状態の説明図、

【図5】

上層の配線パターンを形成した説明図、

【図6】

ピアホールに電流が集中した状態を示す説明図、

【図7】

実施例1のピアフィリング状態を示す説明図、

【図8】

実施例1のピアフィリング状態を示す説明図、

【図9】

実施例2のピアフィリング状態を示す説明図、

【図10】

実施例2のピアフィリング状態を示す説明図、

【図11】

実施例3のピアフィリング状態を示す説明図、

【図12】

ビルドアップ法の工程を示し、絶縁層を形成した説明図、

【図13】

ピアホールを形成した説明図、

【図14】

銅めっき皮膜を形成した説明図、

【図15】

配線パターンを形成した説明図、

【図16】

ピアホールが袋穴状になった状態の説明図である。

【符号の説明】

10 配線パターン

12 絶縁層

14 ピアホール

20 基板

21 無電解銅めっき皮膜

22 めっき促進剤（層）

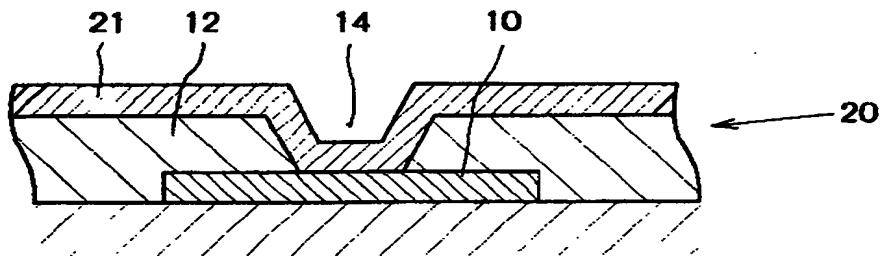
特2000-023794

23 銅めっき皮膜

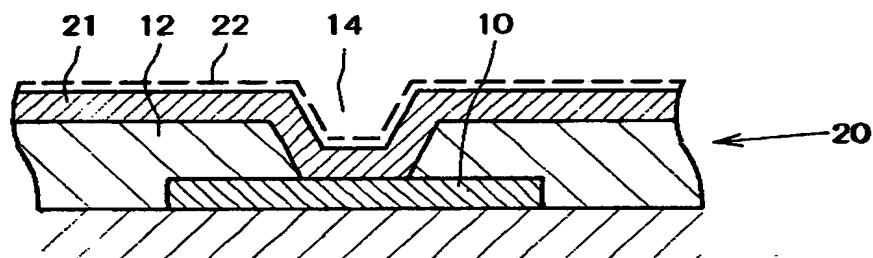
24 配線パターン

【書類名】 図面

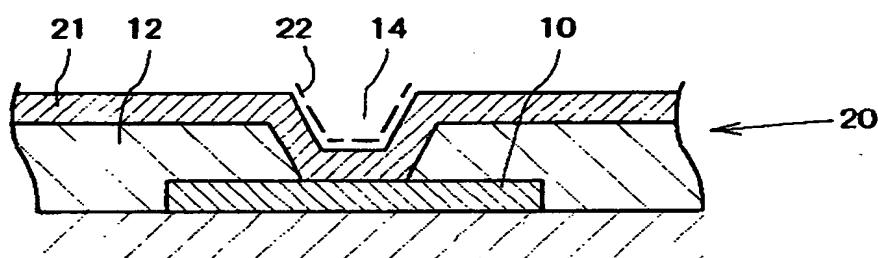
【図1】



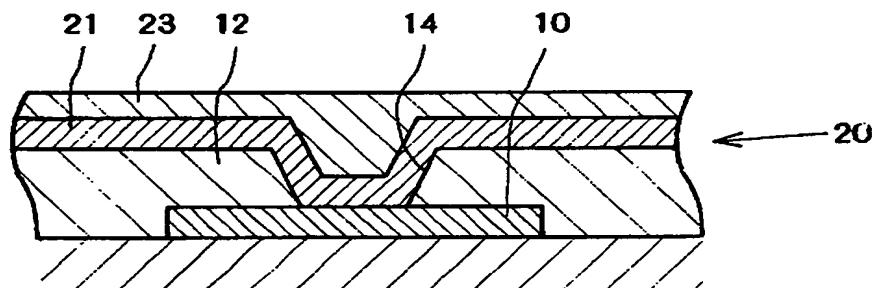
【図2】



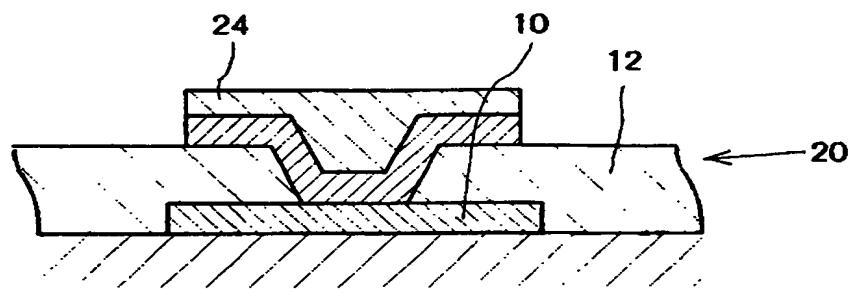
【図3】



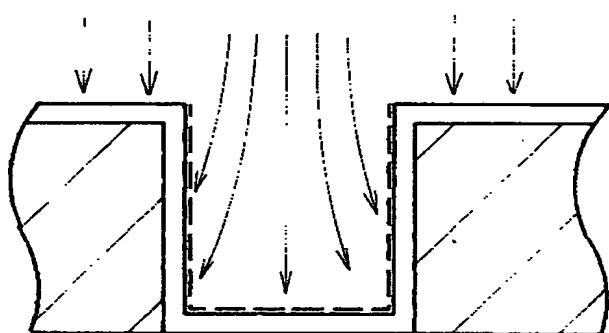
【図4】



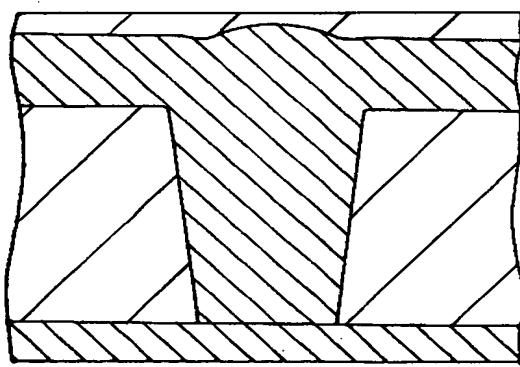
【図5】



【図6】

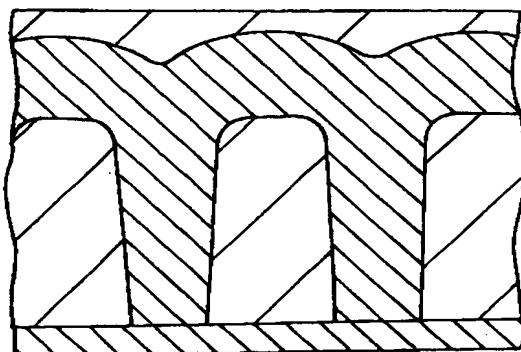


【図7】

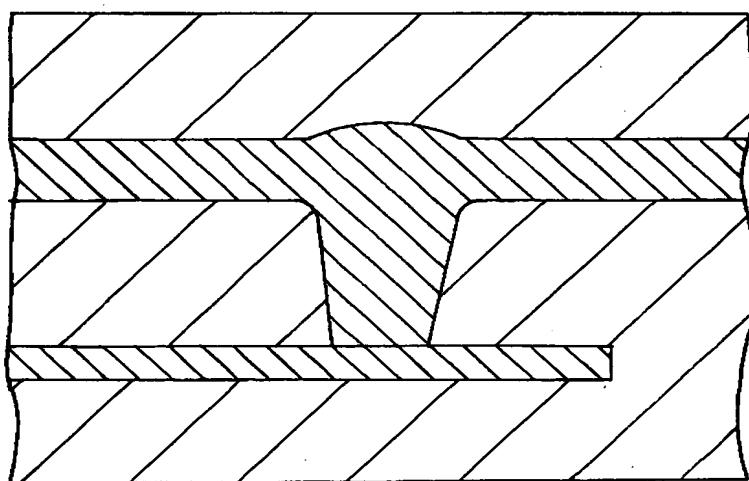


特2000-023794

【図8】

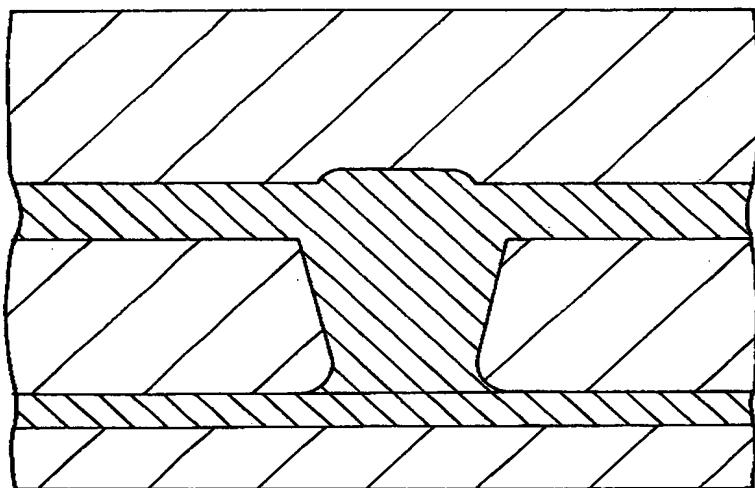


【図9】

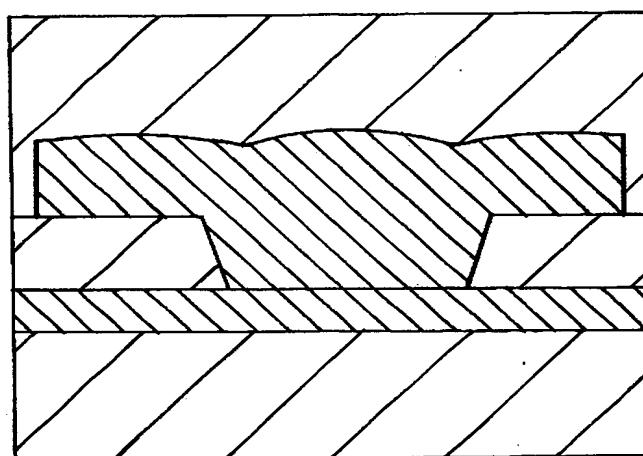


特2000-023794

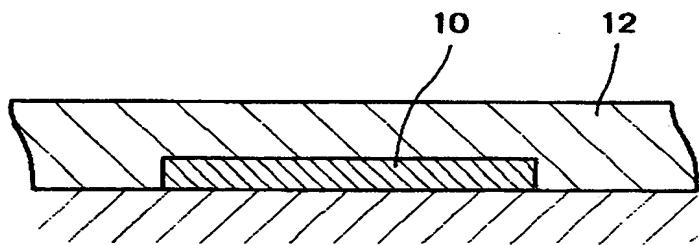
【図10】



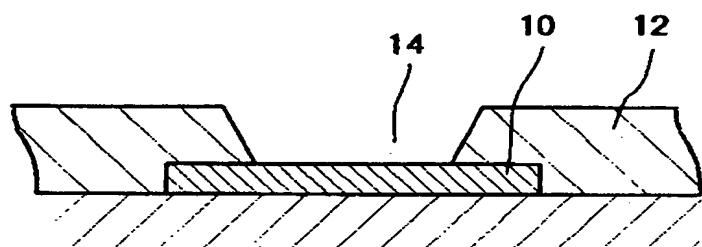
【図11】



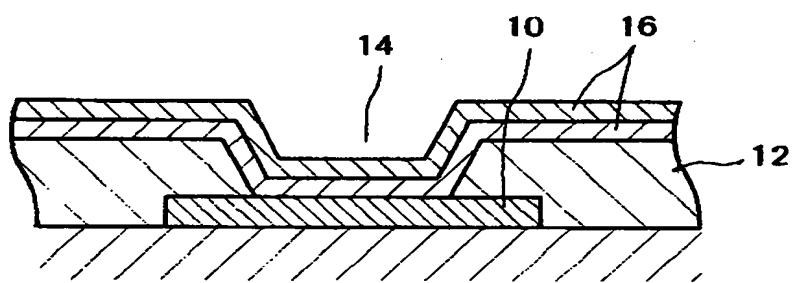
【図12】



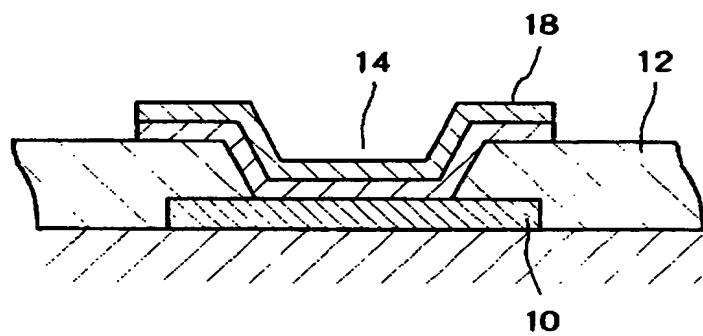
【図13】



【図14】

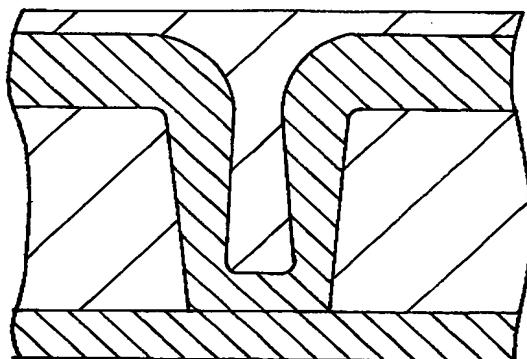


【図15】



特2000-023794

【図16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アスペクト比の大きな小径のピアホール内も良好に銅めっきで埋めることができるピアフィリングめっき方法を提供する

【解決手段】 基板20の絶縁層12表面およびピアホール14の底面を含む壁面に無電解銅めっき皮膜21を形成する無電解銅めっき工程と、めっき促進剤が添加された水溶液中に、無電解銅めっき皮膜21が形成された基板20を浸漬して、無電解銅めっき皮膜21表面にめっき促進剤22を付着させる浸漬工程と、ピアホール14の底面を含む内壁面を除く無電解銅めっき皮膜21表面に付着しためっき促進剤22を除去する剥離工程と、剥離工程の後、絶縁層12表面に形成された無電解銅めっき皮膜21およびピアホール14の底面を含む壁面に形成された無電解銅めっき皮膜21上に電解銅めっきを施してピアホール14内にめっき金属を充填する電解銅めっき工程とを含むことを特徴としている。

【選択図】 図7

出願人履歴情報

識別番号 [000190688]

1. 変更年月日 1990年 8月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 長野県長野市大字栗田字舎利田711番地
氏 名 新光電気工業株式会社